

УДК 544.723

Е.С.Яновська^{1*}, І.О.Савченко¹, Я.В.Полонська¹, Л.А.Ольховик¹, Д.Стернік², О.Ю.Кичкирук³**СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ САПОНІТУ, *IN SITU* МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІ[N-(4-КАРБОКСИФЕНІЛ)МЕТАКРИЛАМІДОМ]**¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна² Університет імені М.Скłodовської-Кюрі, пл. М.Скłodовської-Кюрі, 2,
Люблін, 20-031, Польська народна республіка³ Житомирський державний університет імені Івана Франка,
вул. Пушкінська, 42, Житомир, 10008, Україна* e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Шляхом *in situ* іммобілізації полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламід] на поверхні сапоніту Ташківського родовища отримано новий орґано-мінеральний композитний матеріал. За результатами термогравіметричного аналізу знайдено, що маса іммобілізованого полімеру складає 11.38 %. Зафіксовано підвищення сорбційної здатності мінералу після модифікації обраним полімером щодо йонів Cu(II), Cd(II) та Fe(III).

К л ю ч о в і с л о в а: сорбція, *in situ* модифікація, гетерогенна полімеризація, поліметакриламід 4-амінобензойної кислоти, орґано-мінеральні композити, йони токсичних металів.

ВСТУП. Наявність великих обсягів розсі-
яних у біосфері в результаті корозії та втрат у
виробничих процесах токсичних металів ро-
бить актуальним пошук нових технологій їх ви-
лучення із забрудненої води та ґрунту з метою
повторного корисного використання чи надій-
ної ізоляції від біосфери. У зв'язку з цим акту-
альним залишається пошук недорогих неток-
сичних сорбентів, які можуть ефективно вико-
ристовуватись для вилучення йонів токсичних
металів зі стічної чи забрудненої природної во-
ди. З цією метою доцільно застосовувати пору-
ваті природні мінерали, багатотонажні покла-
ди яких знаходяться на території нашої країни,
зокрема кліноптилоліти, бентоніти, сапонітові
глини тощо.

Сапонітові глини — унікальні природні ут-
ворення вулканічного походження, промисло-
ві поклади яких уперше у світовій практиці
виявлені в Україні. Найбільш перспективними
для вирішення цілого ряду екологічних проб-
лем виявились Ташківське та Варварівське ро-
довища сапонітових глин у Хмельницькій обла-
сті. Сапоніт Ташківського родовища сертифіко-

ваний в Україні як легкий поруватий наповню-
вач; як очищувач молочних та інших рідких хар-
чових продуктів від солей важких металів і ра-
діонуклідів; як комплексна мінеральна добав-
ка до кормів у тваринництві, як біологічно ак-
тивна добавка [1, 2].

З метою покращення сорбційних властиво-
стей природних мінералів доцільно модифікува-
ти їх поверхню мономерними чи полімерними
(полііонени, полігексаметиленгуанідін та його по-
хідні, поліанілін, поліакрилова кислота) поліфунк-
ціональними речовинами, здатними до комплек-
соутворення та іонного обміну, шляхом *in situ*
формування іммобілізованого полімерного шару
в присутності частинок природного мінералу
[3–6]. Метод *in situ* полімеризації може бути ус-
пішно застосований для носіїв різної форми і
жорсткості. Більше того, такий метод є єдиним
способом отримання шару полімеру на порис-
тих і порошкоподібних нанорозмірних носіях.
Перевагою даного способу іммобілізації поліме-
рів на твердих поверхнях є його універсаль-
ність щодо хімічної природи носія [4, 7].

З огляду сучасних літературних джерел

© Е.С.Яновська, І.О.Савченко, Я.В.Полонська, Л.А.Ольховик, Д.Стернік, О.Ю.Кичкирук, 2018

впливає, що закономірності іммобілізації та хімічного закріплення полімерів на поверхні носіїв різної хімічної природи з метою отримання речовин з новими цікавими і корисними властивостями остаточно не з'ясовані і їх дослідження залишаються актуальними.

У роботі [8] нами показано, що *in situ* іммобілізація полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні силікагелю дозволила отримати матеріал з сорбційною здатністю щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Ni(II). Дана робота присвячена *in situ* модифікації поверхні сапоніту Ташківського родовища полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламідом] шляхом гетерофазної полімеризації та дослідженню сорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості мінеральної поруватої основи для модифікації полімером використали сапоніт Ташківського родовища Славутського району Хмельницької області, хімічний склад та фізико-хімічні властивості якого описані у роботі [2]. *In situ* іммобілізацію полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні сапоніту здійснювали шляхом радикальної полімеризації *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду з ініціатором азоізобутилонітрилом (AIBN) за наступною методикою.

4.18 г *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду та 0.0836 г AIBN (2 % від маси мономера) розчиняли у 100 мл тетрагідрофурану (ТГФ), поміщали у термостійку колбу та при інтенсивному перемішуванні додавали 1.54 г сапоніту. Реакційну суміш нагрівали до 62 °С протягом 5 год. Далі синтезований композит видаляли з реактора, відфільтровували та сушили протягом доби. Реакцію полімеризації в ході *in situ* іммобілізації *N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду на поверхні сапоніту відображено на рис. 1.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого сапоніту реєстрували на ІЧ-спектрометрі Spectrum BX (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках KBr.

Кількість іммобілізованого полімеру на поверхні модифікованого сапоніту оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі Shimadzu DTG-60 H (Shimadzu, Япо-

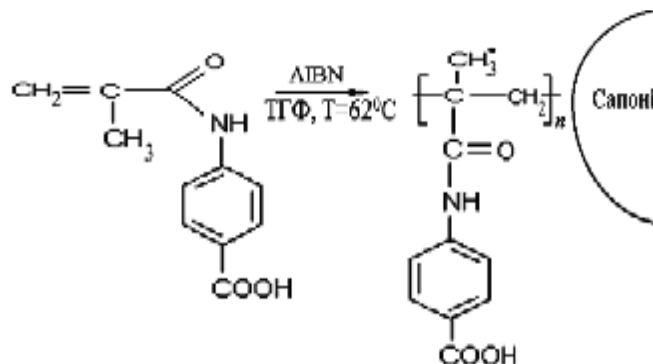


Рис. 1. Схема *in situ* іммобілізації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламиду] на поверхні сапоніту.

нія) в області температур 15–1000 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв.

Диференціальну скануючу калориметрію здійснювали на приладі STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою QMS 403C (Німеччина).

Значення питомої поверхні та середній діаметр пор розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою програмного забезпечення сорбтометра ASAP 2420 V1.01 (Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60 °С протягом 24 год.

Морфологію поверхні сапоніту до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу SEM LEO 1430 VP (Carl Zeiss, Німеччина).

Сорбційні характеристики синтезованого матеріалу щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), та Fe(III) досліджували в статичному режимі. При цьому 0.1 г композиту контактував з 25–100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів. Взаємодія відбувалась протягом 10, 30, 60, 90 хв та доби при постійному механічному струшуванні. Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом.

Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення досліджень сорбційних властивостей модифікованого сапоніту готували з наборів “Стандартних зразків розчинів” цих солей (виробництва ФХІ ім. А.В.Богатського, Одеса) на фоні 1 М HNO₃ з концентраціями 1 та 10 мг/мл.

Для створення середовища з pH 4 викорис-

товували фталатний буферний розчин з набору “Стандартних буферних розчинів” (ДСТУ 8.135: 2009, виробник ВАТ — Київський завод РІАП). Для приготування буферного розчину з рН 8.0 у мірну колбу ємністю 1 л наливали 17 мл 0.1 М оцтової кислоти та додавали 5 мл 6.5 М (25 %) розчину аміаку і доводили до мітки дистильованою водою. Значення рН робочих розчинів контролювали за допомогою рН-метра Hanna tester WP (Hanna instrument, China).

Ступінь сорбції (R) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{сorb}}/m_0) \cdot 100 \% = (m_0 - [m])/m_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_0 — маса металу в вихідному розчині; $m_{\text{сorb}}$ — маса сорбованого металу; $[m]$ — маса металу в рівноважному розчині після сорбції, яку розраховували як $[m] = [M] \cdot V$, де $[M]$ — рівноважна концентрація металу і V — об'єм рівноважного розчину.

Рівноважну концентрацію іонів відповідних металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні виміри проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра Сатурн (Україна) у полум'ї суміші повітря–пропан–бутан. Довжини хвиль вимірів становили: для купруму — 324.7, кадмію — 228.8, плюмбуму — 283.3, феруму — 248.3 нм, а ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Рівноважні концентрації у розчині розраховували методом порівняння інтенсивностей їх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів, які готували з концентраціями металів 0.1–1.5 мкг/мл.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Факт іммобілізації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламід] на поверхні сапоніту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного (крива 1) та модифікованого полімером (крива 2) сапоніту, зображених на рис. 2. З рисунку видно, що у спектрі модифікованого сапоніту, на відміну від вихідного, присутня широка смуга поглинання в області 2930 см^{-1} , яку можна віднести до валентних коливань (C–H)-зв'язків модифікованого полімеру. Смугою в області 1630 см^{-1} мо-

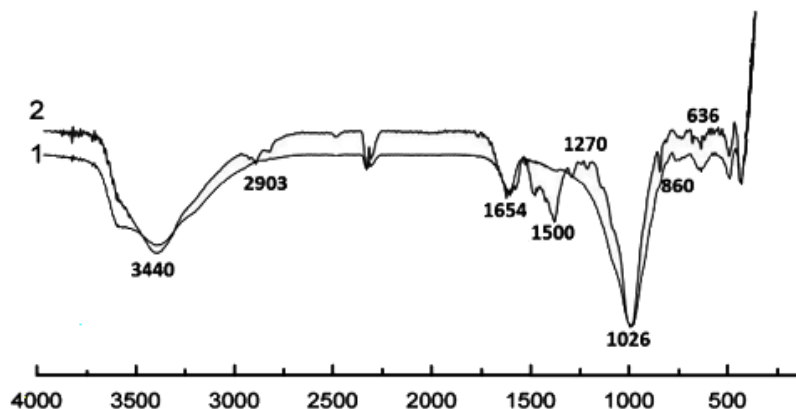


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого сапоніту (2).

жна віднести до $\nu(\text{CO})$ -зв'язків (амід I), смугу в області 1500 см^{-1} — до коливань системи амід 2 ($\nu(\text{C–N}) + \nu(\text{N–H})$), а смугу в області 1270 см^{-1} — до $\nu(\text{CO})$ -зв'язків карбоксильної групи [9].

З метою визначення кількості іммобілізованого полімеру був проведений термогравіметричний аналіз вихідного та модифікованого сапоніту (рис. 3). З порівняння одержаних термограм випливає, що переважна кількість іммобілізованого полімеру розкладається у температурному проміжку від 150 до 520°C . При цьому втрачається близько 11.38 % маси композиту і це дозволяє стверджувати, що саме така кількість полімеру знаходиться на поверхні сапоніту.

Порівняльний аналіз термогравіметричного і мас-спектрального досліджень синтезованого композиту засвідчує, що іммобілізований полімер руйнується переважно з утворенням CO_2 і N_2O , чому в мас-спектрі відповідає найінтенсивніший пік зі значенням маси 44, з невеликою домішкою CO та азоту, що відповідає у мас-спектрі піку невисокої інтенсивності з масою 28 (рис. 4).

Комп'ютерна обробка даних ізотерм адсорбції/десорбції азоту методом BET засвідчила зменшення питомої площі поверхні сапоніту в результаті модифікації полімером з 41 до $12 \text{ м}^2/\text{г}$. При цьому розміри пор змінюються несуттєво і після модифікації полімером поверхня мінералу має переважно мезопористий характер.

Зміни у морфології поверхні сапоніту в результаті модифікації полі[*N*-(4-карбоксифеніл)метакриламід] прослідкували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. СЕМ-фото по-

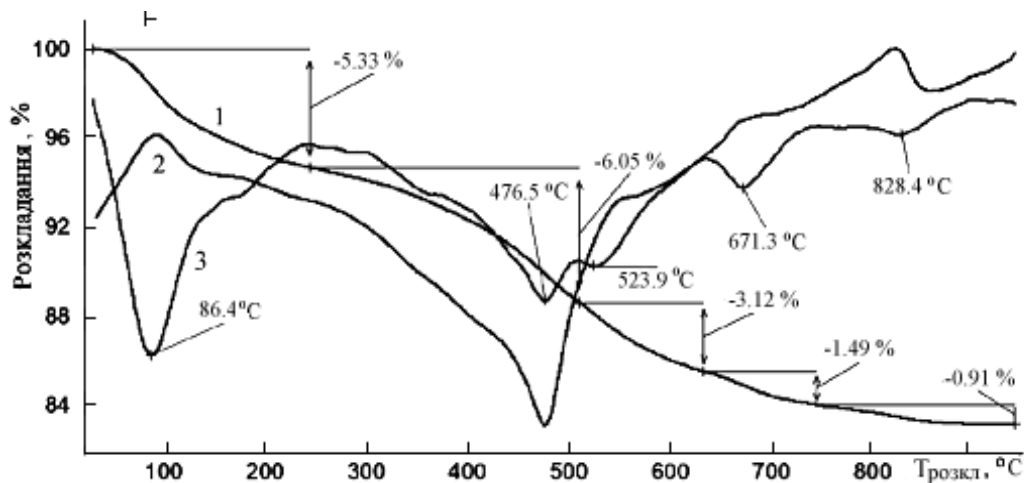


Рис. 3. Термограма модифікованого сапоніту: 1 — TG; 2 — DSC; 3 — DTG.

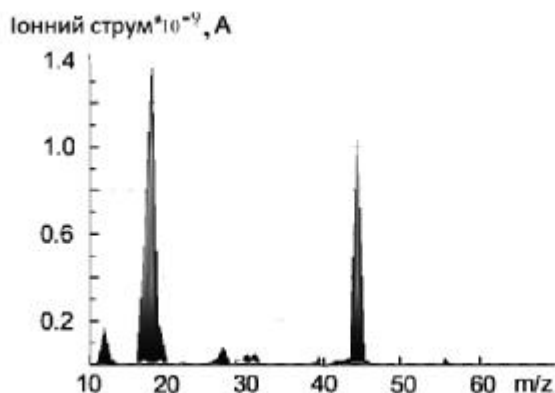


Рис. 4. 2D мас-спектр синтезованого композиту.

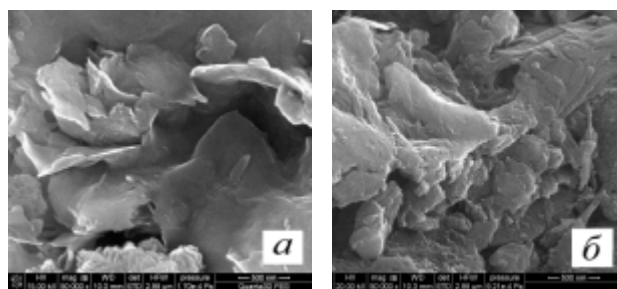


Рис. 5. СЕМ-зображення (x50 000) поверхні вихідного (а) та модифікованого (б) сапоніту.

верхні вихідного та модифікованого полімером сапоніту представлені на рис. 5. На фотографіях видно, що полімер на поверхні мінералу розміщений рівномірно у вигляді тонкої плівки, яка незначним чином зменшує пористість поверхні мінералу. Таким чином, отримані СЕМ-

фото добре узгоджуються з параметрами поверхні, розрахованими методом БЕТ.

Дослідження сорбційної здатності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) включали: визначення оптимального діапазону рН середовища сорбції; встановлення необхідного часу контакту фаз для досягнення сорбційної рівноваги у статичному режимі сорбції; побудову ізотерм сорбції відповідних металоіонів на поверхні синтезованого композиту; розрахунок сорбційної ємності щодо кожного з перерахованих іонів металів і порівняння з такою для вихідного сапоніту.

Результати досліджень сорбційної здатності сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) при різних значеннях кислотності середовища наведено у табл. 1. Аналіз таблиці засвідчує, що синтезований композит виявляє максимальну сорбційну активність щодо мікрокількостей усіх досліджених металоіонів у нейтральному середовищі, кількісно сорбуючи до 100 мкг іонів Cu(II) , Pb(II) та Fe(III) з їх нітратів.

Слід зазначити, що при контакті поверхні синтезованого композиту з розчином NaHCO_3 (рН 8.1) спостерігалось часткове змивання іммобілізованого полімеру, розчин набував яскраво-жовтого кольору.

Враховуючи усе згадане вище, подальші дослідження сорбційних властивостей модифікованого сапоніту проводили з вихідними роз-

Таблиця 1

Залежність ступеня сорбції іонів металів на поверхні сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], від рН середовища *

| рН | Ступінь сорбції, % | | | |
|-------------------------------|--------------------|--------|--------|---------|
| | Pb(II) | Cd(II) | Cu(II) | Fe(III) |
| 4.0 (фталатний буфер) | 38.30 | 0 | 13.23 | 34.60 |
| 5.5 (дистильована вода) | 99.99 | 93.13 | 99.99 | 99.99 |
| 8.0 (аміачно-ацетатний буфер) | 99.99 | 51.72 | 92.72 | 0 |

* Умови досліду: $m_{\text{сорб}} = 0.1$ г; $V_{\text{розч}} = 25$ мл; $m_{\text{ОМ}} = 100$ мкг; час контакту 24 год.

чинами солей Cu(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) без додавання буферів.

На рис. 6 показані залежності ступеня сорбції іонів Cu(II), Pb(II), Fe(III) та Cd(II) на поверхні сапоніту, *in situ* модифікованого полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом], від часу контакту у статичному режимі. Як видно з цього рисунку, іони Pb(II) та Cd(II) максимально сорбуються протягом 30 хв контакту з композитом, після чого встановлюється сорбційна рівновага. А для іонів Cu(II) та Fe(III) протягом перших 30 хв контакту сорбується тільки половина від максимально можливої кількості (табл. 1) і сорбційна рівновага встановлюється через декілька годин контакту. Отримані залежності можуть свідчити про різні механізми сорбції цих пар іонів.

З метою встановлення значень сорбційної ємності модифікованого сапоніту щодо досліджених іонів металів були побудовані їх ізотерми сорбції та порівняні з такими для вихідного мінералу. Усі одержані ізотерми належать до 2L-виду, що свідчить про рівномірне розташування сорбованих металоіонів на твердій поверхні композиту, і дозволяють розрахувати сорбційну ємність для вихідного та модифікованого сапоніту [10].

Значення сорбційної ємності вихідного та модифікованого сапоніту щодо кожного з досліджених іонів металів, розраховані з даних ізотерм сорбції, зведені у табл. 2. Дані цієї таблиці дозволяють стверджувати, що сорбційна ємність сапоніту після модифікації полі[N-(4-кар-

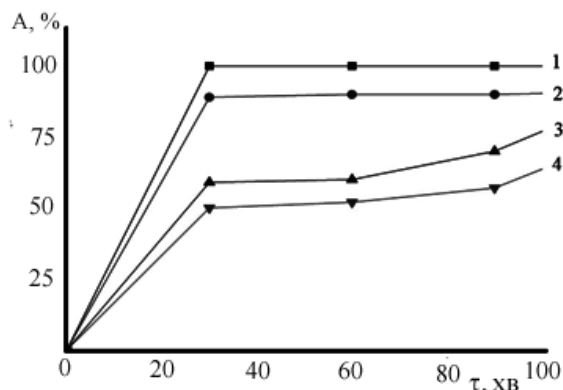


Рис. 6. Залежність ступеня сорбції (А) іонів Pb(II) (1), Cd(II) (2), Fe(III) (3) та Cu(II) (4) від часу контакту з синтезованим композитом у статичному режимі.

Таблиця 2

Порівняння сорбційної ємності модифікованого та вихідного сапоніту щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III)

| Катіон | Вихідний сапоніт | | Модифікований сапоніт | |
|---------|------------------|------|-----------------------|------|
| | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | мг/г |
| Fe(III) | 0.014 | 0.78 | 0.024 | 1.34 |
| Pb(II) | 0.016 | 3.31 | 0.018 | 3.73 |
| Cd(II) | 0.003 | 0.34 | 0.006 | 0.67 |
| Cu(II) | 0.017 | 1.09 | 0.033 | 2.11 |

боксифеніл)метакриламідом] у молярному співвідношенні зростає щодо іонів Fe(III) у 1.7 разів, іонів Cd(II) та Cu(II) — у 2 рази і залишається практично незмінною щодо іонів Pb(II). Зростання сорбційної ємності синтезованого композиту по відношенню до іонів Cu(II), Cd(II) та Fe(III) можна пояснити сорбцією за рахунок комплексоутворення з молекулами іммобілізованого полімеру.

ВИСНОВКИ. Шляхом гетерогенної полімеризації здійснено *in situ* модифікацію сапоніту Ташківського родовища полі[N-(4-карбоксифеніл)метакриламідом]. Факт закріплення полімеру на поверхні мінералу підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії. Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованого матеріалу за даними термогравіметричного аналізу становить 11.38 %. За результатами комп'ютерної обробки даних ізотерм адсорбції/десорбції азо-

ту методом БЕТ та з аналізу СЕМ-фото встановлено, що полімер на поверхні мінералу розміщений рівномірно у вигляді тонкої плівки, яка незначним чином зменшує пористість поверхні. У результаті порівняння сорбційних властивостей вихідного та модифікованого полімером сапоніту щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) зафіксовано збільшення сорбційної ємності сапоніту після модифікації полімером щодо Cd(II), Cu(II) та Fe(III).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ САПОНИТА, *IN SITU* МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИ[N-(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)МЕТАКРИЛАМИДОМ]

Е.С.Яновская^{1*}, И.О.Савченко¹, Я.В.Полонская¹, Л.А.Ольховик¹, Д.Стерник², О.Ю.Кичкирук³

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Университет имени М.Скłodовской-Кюри, пл. М.Скłodовской-Кюри, 2, Люблин, 20-031, Польская народная республика

³ Житомирский государственный университет имени Ивана Франко, ул. Пушкинская, 42, Житомир, 10008, Украина

* e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Методом *in situ* иммобилизации поли[N-(4-карбоксифенил)метакриламида] на поверхности сапонита Ташковського месторождения получен новый органо-минеральный композитный материал. По результатам термогравиметрического анализа найдено, что масса иммобилизованного полимера составляет 11.38 %. Зафиксировано повышение сорбционной способности минерала после модификации выбранным полимером относительно ионов Cu(II), Cd(II) и Fe(III).

К л ю ч е в ы е с л о в а: сорбция, *in situ* модификация, гетерогенная полимеризация, полиметакриламид 4-аминобензойной кислоты, органо-минеральные композиты, ионы токсичных металлов.

SORPTION PROPERTIES OF SAPONITE IN SITU MODIFIED BY POLY[N(4CARBOXYPHENYL)METHACRYLAMIDE] ON TOXIC METALS IONS

E.S.Yanovska^{1*}, I.O.Savchenko¹, Y.V.Polonska¹, L.A.Ol'khovik¹, D.Sternik², O.Yu.Kychkyruk³

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Maria Curie-Skłodowska University, 2 Maria Curie-Skłodowska Sq., Lublin, 20-031, Poland

³ Ivan Franko Zhytomyr State University, 42 Pushkin Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine
* e-mail: elina_yanovska@ukr.net

A new organo-mineral composite material has been synthesized by *in situ* immobilization of poly-[N(4carboxyphenyl)methacrylamide] on the Saponite of Tashkivsky occurrence surface. According to the results of thermogravimetric analysis it was found that the mass of immobilized polymer is 11.38 %. The increase in the sorption capacity of the mineral after its modification by the selected polymer with respect to the ions Cu(II), Cd(II) and Fe(III) was recorded.

K e y w o r d s: sorption, *in situ* modification, heterogeneous polymerization, polymethacrylamide 4-aminobenzoic acid, organo-mineral composites, toxic metals ions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гурін В.М., Бойко І.І., Рудиченко В.Ф. Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води // Лікарська справа. -1995. -№ 5-6. -С. 177-179.
2. Кулик М.Ф. Засуха Т.В., Луцок М.Б. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині. -Вінниця: ФОП Рогальська І.О., 2012.
3. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S. et al. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites // J. Appl. Polym. Sc. -2012. -**125**. -P. 2417-2425.
4. Tang Z., Liu P., Guo J., Su Z. Preparation of poly-aniline/vermiculite clay nanocomposites by *in situ* chemical oxidative grafting polymerization // Polymer Int. -2009. -**58**. -P. 552-556.
5. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M. et al. Adsorption properties of bentonite with *in situ* immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) // Materials Science. -2016. -**22**, № 2. -P. 249-255.
6. Budnyak T.M., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu. et al. Natural Minerals Coated by Biopolymer Chitosan: Synthesis, Physicochemical and Adsorption Properties // Nanoscale Res. Lett. -2016. -**11**, № 1. - 11:492, DOI 10.1186/s11671-016-1696-y.
7. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // Polymer Int. -2008. -**57**. -P. 295-1325.
8. Yanovska E., Savchenko I., Sternik D. et al. In Situ Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-carboxyphenyl] methacrylamide on Toxic Metal ions // Nanoscale Res. Lett. -2017. -12:313, DOI 10.1186/s11671-017-2066-0.

9. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. -М.: Мир, 1982 .
10. Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. -М.: Mir, 1986.

REFERENCES

1. Girin V.M., Boyko I.I., Rudichenko V.F. Use of natural mineral saponite for disinfection of water. *Likarska Sprava*. 1995. (5–6): 177.
2. Kulik M.F., Zasuha T.V., Lutsyuk M.B. Saponite and aerosil in livestock and medicine. (Vinnytsya: IE Rogalskaya I.O., 2012).
3. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S., Hanafiah M.A.K.M. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. *J. Appl. Polym. Sc.* 2012. **125**: 2417.
4. Tang Z., Liu P., Guo J., Su Z. Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by *in situ* chemical oxidative grafting polymerization. *Polymer International*. 2009. **58**: 552.
5. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M., Sternik D.,

- Kichkiruk O., Tertykh V. Adsorption properties of bentonite with *in situ* immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V). *Materials Science*. 2016. **22** (2): 249.
6. Budnyak T.M., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu, Sternik D., Tertykh V.A. Natural Minerals Coated by Biopolymer Chitosan: Synthesis, Physicochemical and Adsorption Properties. *Nanoscale Research Letters*. 2016. **11** (1): 11:492, DOI 10.1186/s11671-016-1696-y.
7. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*. 2008. **57**: 295.
8. Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kichkiruk O., Ol'khovik L., Buriachenko I. *In Situ* Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-carboxyphenyl) methacrylamide on Toxic Metal ions. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:313, DOI 10.1186/s11671-017-2066-0.
9. Smith A.L. *Applied IR spectroscopy*. (Moscow: Mir, 1982).
10. Parfitt G.D., Rochester. C.H. Adsorption from solution at the solid/liquid interface. (Moscow: Mir, 1986).

Надійшла 15.12.2017